

Introduction :

Thermodynamique, domaine de la physique qui étudie les transformations de la matière et de l'énergie des systèmes macroscopiques. Les concepts de la thermodynamique sont d'une importance fondamentale en physique, en chimie et dans l'industrie.

Les principes de la thermodynamique permettent de prévoir les caractéristiques macroscopiques d'un système, ainsi que ses états d'équilibre.

Pour expliquer cet état d'équilibre, les scientifiques du XVIII^e siècle supposèrent l'existence d'un fluide appelé « calorique », présent en plus grande quantité dans le corps chaud, qui se serait écoulé dans le corps froid. Cette théorie fut abandonnée après 1824. En fait, il s'agit d'un transfert d'une forme d'énergie, appelée chaleur, qui peut être emmagasinée ou convertie en travail mécanique. Mesurée à l'origine en calories (symbole cal), la chaleur s'exprime aujourd'hui en joules (symbole J), puisque c'est une forme d'énergie.

Chaque réaction chimique s'effectue soit avec dégagement de la chaleur (qu'on les note Exothermiques qui porte un signe négatif « - »), soit avec absorption de chaleur (Endothermique qui est marqué avec le signe positif « + »). Ce dégagement (ou absorption) de chaleur est appelé effet thermique de la réaction.

But du travail :

Détermination de la capacité calorifique du calorimètre

Mesure de l'enthalpie de la dissolution de sel du KCl dans l'eau

Mesure de l'enthalpie de la dilution d'une solution de HCl.

Partie théorique

Enthalpie :

D'après le premier principe de la thermodynamique, la variation élémentaires d'énergie interne dU d'un système est égale à la somme des quantités de chaleur et de travail que ce système a échangées avec le milieu extérieur. On peut donc écrire $dU = dW + dQ$.

Dans le cas particulier d'un fluide à pression uniforme P , le travail élémentaire dW s'exprime par la relation : $dW = -PdV$. Donc on peut écrire : $dU = -PdV + dQ$.

- Si la transformation s'effectue à volume constant (transformation isochore), alors $dV = 0$ et donc $dU = dQ$.
- Si la transformation se déroule à pression constante (transformation isobare), alors $dP = 0$. On introduit dans ce cas la grandeur H , qui est l'enthalpie du système.

L'Enthalpie est une Fonction d'état qui intervenant dans le premier principe de la thermodynamique. Elle est définie par l'expression : $H = U + PV$. On utilise aussi fréquemment l'expression de l'enthalpie sous sa forme différentielle : $dH = dU + PdV + VdP$. En conséquence devient : $dH = dQ + VdP$.

- Ainsi, si on change le volume du système tout en lui imposant une pression constante (transformation isobare, $dP = 0$), la différence d'enthalpie entre l'état final du système et l'état initial est égal à la chaleur échangée, soit $\Delta H = Q$.

On constate que ce principe donne une définition précise de la chaleur. Lorsqu'un corps chaud est mis au contact d'un autre plus froid, on assiste à l'égalisation des températures de chaque corps. On en déduit pour un système isolé (cas dans un calorimètre) la relation suivante : $\sum Q_i = 0$.

➤ Nous avons : $Q = m.c.(t_f - t_i)$

Sachant que : m : la masse du corps en kg,
 c : la chaleur massique du corps en $\text{kJ.kg}^{-1}.\text{°K}^{-1}$.
 $(t_f - t_i)$: écart de température entre l'état initial et final.

➤ Ou : $Q = C.(t_f - t_i)$

Sachant que : C : la capacité calorifique du corps en kJ.°K^{-1} .

Enthalpie de dissolution :

La dissolution d'une mole de substance dans la quantité déterminée du solvant est accompagnée d'une quantité de chaleur (soit absorbée ou cédée), cette chaleur est appelée Enthalpie de dissolution.

$$\Delta H_d = \frac{Q}{n}$$

Cette Enthalpie est la somme des deux Enthalpies :

- L'une correspond à la décomposition du réseau cellulaire - accompagnée de l'effet endothermique -.
- L'autre correspond à l'interaction entre les ions libres du soluté et les molécules du solvant - accompagnée de l'effet exothermique -.

Partie expérimentale

1^{ère} manipulation :

Détermination de la capacité calorifique du calorimètre.

Principe du travail :

On a mesuré la température dans un calorimètre à vide et on a trouvé $t_i = 19\text{ °C}$, on a chauffé 100 ml d'eau distillée ($c_e = 1\text{ kcal.kg}^{-1}.\text{°K}^{-1} = 4,185\text{ kJ.kg}^{-1}.\text{°K}^{-1}$) dans bicher en pyrex à une température $t_0 = 40\text{ °C}$ puis on versé cette eau dans le calorimètre.

Après 5 mm, on a mesuré la température du système (calorimètre + eau) et on a trouvé $t_f = 34\text{ °C}$.

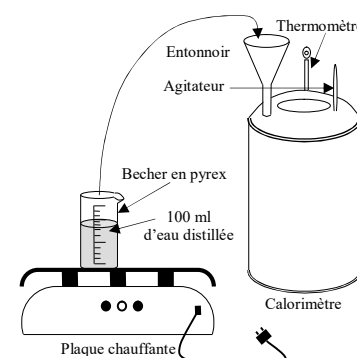
De l'égalité entre la chaleur reçue par le calorimètre ($Q_{r/c}$) et la chaleur cédée par l'eau chaude ($Q_{c/e}$), on peut déterminer la capacité calorifique du calorimètre comme suite :

$$Q_{r/c} + Q_{c/e} = 0 \rightarrow C_c.(t_f - t_i) + m_e.c_e.(t_f - t_0) = 0$$

$$C_c = \frac{m_e.c_e.(t_0 - t_f)}{t_f - t_i} \quad / m_e = 100\text{ g} = 0,1\text{ kg}.$$

$$C_c = \frac{0,1.1.(40-34)}{34-19} \longrightarrow \boxed{C_c = 0,04\text{ kcal.°K}^{-1}}.$$

$$C_c = \frac{0,1.4,185.(40-34)}{34-19} \longrightarrow \boxed{C_c = 0,0,17\text{ kJ.°K}^{-1}}.$$



2^{ème} manipulation :**Détermination de l'Enthalpie de dissolution****Principe du travail :**

On a pesé une quantité de sel (KCl) à l'aide d'une balance analytique $m_{\text{KCl}} = 8 \text{ g}$, on a mis **100 ml** d'eau distillée dans le calorimètre qu'on a calculé sa capacité calorifique dans la 1^{ère} manipulation, à l'aide de thermomètre, la température à l'intérieur du calorimètre $t_i = 19^\circ\text{C}$. Après la dissolution de sel, on a trouvé que $t_f = 16^\circ\text{C}$.

Donc la chaleur échangée de la part du sel :

$$Q_{\text{KCl}} = - [C_c + c_e.(m_e + m_{\text{KCl}})].(t_f - t_i). / m_e = 0,1 \text{ kg.}$$

$$Q_{\text{KCl}} = - [0,04 + 1.(0,1 + 0,008)].(16 - 19) \longrightarrow Q_{\text{KCl}} = 0,44 \text{ kcal.}$$

$$Q_{\text{KCl}} = - [0,17 + 4,185.(0,1 + 0,008)].(16 - 19) \longrightarrow Q_{\text{KCl}} = 1,87 \text{ kj.}$$

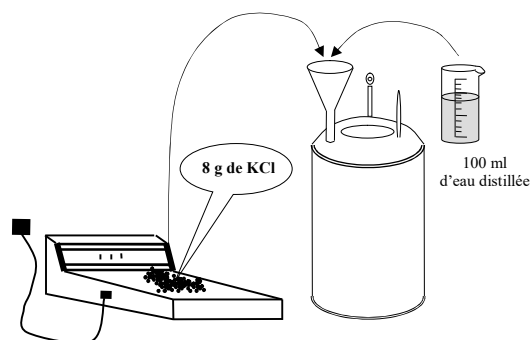
On a calculé l'Enthalpie de dissolution comme suite :

$$\Delta H = \frac{Q_{\text{KCl}}}{n_{\text{KCl}}}$$

$$n_{\text{KCl}} = \frac{m_{\text{KCl}}}{M_{\text{KCl}}} = \frac{8}{74,5} = 0,11 \text{ mol.}$$

$$\Delta H = \frac{0,44}{0,11} \longrightarrow \boxed{\Delta H = 4,13 \text{ kcal.mol}^{-1}}$$

$$\Delta H = \frac{1,87}{0,11} \longrightarrow \boxed{\Delta H = 17,41 \text{ kj.mol}^{-1}}$$

**Conclusion :**

On constate que l'enthalpie est positive, alors la réaction est dite Endothermique.

3^{ème} manipulation :**Détermination de la chaleur de dilution****Principe du travail :**

Nous avons mis 150 ml d'eau dans l'ancien calorimètre et on note sa température $t_i = 19^\circ\text{C}$.

Nous avons ajouté dans le calorimètre 10 ml de solution de HCl à 37,5 % puis on a trouvé la température est devenue $t_f = 21^\circ\text{C}$.

Donc la chaleur échangée de la part du sel :

$$Q_{\text{HCl}} = - [C_c + c_e.(m_e + m_{\text{HCl}})].(t_f - t_i). / m_e = 0,1 \text{ kg.}$$

Pour calculer la masse du HCL contenue dans 10 ml du solution :

$$m_{\text{HCl}} = C\% . m_{\text{solution}}$$

$$m_{\text{solution}} = \rho . V_{\text{solution}} = 1,19 \times 10 \longrightarrow m_{\text{solution}} = 11,9 \text{ g}$$

$$\text{Donc : } m_{\text{HCl}} = 0,375 \times 11,9 \longrightarrow m_{\text{HCl}} = 4,46 \text{ g} = 0,0045 \text{ kg}$$

Alors :

$$Q_{\text{KCl}} = - [0,04 + 1.(0,15 + 0,0045)].(21 - 19) \longrightarrow Q_{\text{KCl}} = 0,39 \text{ kcal.}$$

$$Q_{\text{KCl}} = - [0,17 + 4,185.(0,15 + 0,0045)].(21 - 19) \longrightarrow Q_{\text{KCl}} = 1,63 \text{ kj.}$$

Lors de la dissolution d'une substance le réseau cellulaire (les cristaux) va absorber une quantité de chaleur du milieu extérieur (le solvant) pour décomposer, alors c'est l'effet endothermique. Simultanément il y aura une interaction entre les ions de substance avec le solvant ce qui libère une autre quantité de chaleur, alors c'est l'effet exothermique. La chaleur a lieu dans cette réaction est la somme entre les deux quantités de chaleur absorbée et cédée.

- ✓ Si la chaleur absorbée est supérieure à celle cédée la réaction est endothermique.
- ✓ Si la chaleur absorbée est inférieure à celle cédée la réaction est exothermique.

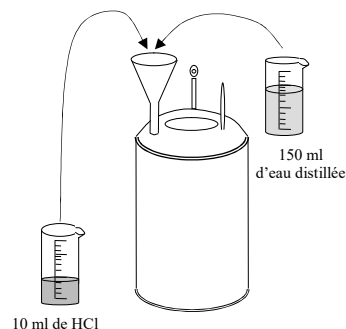
L'enthalpie accompagnée cette réaction est calculé comme suite :

$$\Delta H = \frac{Q_{\text{HCl}}}{n_{\text{HCl}}}$$

$$n_{\text{KCl}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{M_{\text{HCl}}} = \frac{4,46}{36,5} = 0,12 \text{ mol.}$$

$$\Delta H = \frac{0,39}{0,12} \longrightarrow \boxed{\Delta H = 3,25 \text{ kcal.mol}^{-1}}.$$

$$\Delta H = \frac{1,63}{0,12} \longrightarrow \boxed{\Delta H = 13,58 \text{ kj.mol}^{-1}}.$$



Conclusion :

On constate que l'enthalpie est positive, alors la réaction est dite Exothermique.